

اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدرید مالئیک روی کاتالیزور VPO در راکتور بستر ثابت

سید مهدی علوی، لیلا امامی طباء و محمدعلی موسویان

چکیده: در این تحقیق اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدریدمالئیک روی کاتالیزور VPO (مخلوط اکسیدهای وانادیم و فسفر)، که به روش آلی ساخته شده است، در بستر ثابت بررسی شده است. مقایسه ای بین کاتالیزورهای VPO ارتقاء یافته (با مولیدن) و ارتقاء نیافته انجام شده است. معلوم شد که مولیدن درصد گزینش پذیری انیدرید مالئیک را زیاد میکند. فاز مناسب کاتالیزور VPO برای اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدرید مالئیک فاز وانادیل پیروفسفات $(VO)_2P_2O_7$ میباشد که از پیش کاتالیزور فسفو همی هایدراید $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ حاصل شده است. با توجه به انجام آزمایشهای تجربی بطور کامل برای کاتالیزور ارتقاء یافته و ارتقاء نیافته دیده شد که کاتالیزور با نسبت اتمی فسفر به وانادیم $P/V=1/1$ ، نسبت وزنی مولیدن به وانادیم $MO/V=0/0.8$ ، بیشترین گزینش پذیری انیدرید مالئیک ۹۸٪ را در دمای بین ۴۵۰-۴۲۵ و زمان ماند ۱/۲۸ ثانیه ($GHSV=2800hr^{-1}$) و غلظت ۱٪ نرمال بوتان در مخلوط هوا و نرمال بوتان میدهد. در پایان نیز یک مدل سینتیکی ساده که تطابق خوبی با نتایج تجربی حاصله دارد برای اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدریدمالئیک روی کاتالیزور فوق استخراج گردید.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون نرمال بوتان، انیدرید مالئیک، کاتالیزور VPO، سینتیک

۱. مقدمه

انیدریدمالئیک یا 2 و 5- فوران دیان از مواد مهم میانی صنایع شیمیایی می باشد که در ساخت رزینهای پلی استر غیر اشباع، فایبر گلاس، پلاستیکهای تقویت شده، آلکیدرزینها و نیز افزودنیهای غذایی، روان کننده ها، مواد داروئی مواد کشاورزی و اخیراً به عنوان خوراک خام برای 4 و 1 بوتان- دی ال ، تتراهیدروفوران و ۷- بوتیرو لاکتون کاربرد دارد [1,2,3,4]. اکسیداسیون فاز بخار بنزن، نرمال بوتان و نرمال بوتنها معمولاً بهترین روش تولید صنعتی انیدریدمالئیک می باشد. از

سال ۱۹۳۳ میلادی تولید این ماده به صورت صنعتی از اکسیداسیون فاز بخار بنزن روی کاتالیزور $V_2O_5-MoO_3$ آغاز شده است. قیمت کم هیدروکربنهای C_4 تولیدی از کراکینگ هیدروکربنهای سنگین فکر استفاده از این منبع مناسب را برای تولید انیدریدمالئیک مطرح کرد. از اوایل دهه هفتاد میلادی تشخیص داده شد که می توان بجای بنزن از نرمال بوتنها یا نرمال بوتان برای تولید انیدریدمالئیک استفاده کرد. این هیدروکربنها نسبت به بنزن قیمت کمتری دارند، از نظر محیط زیست ماده خام مناسبتری می باشند، دسترسی به آنها آسانتر است و محصولات حاصل از اکسیداسیون آنها تمیزتر هستند. به علت محصولات واسطه زیاد و انتخاب پذیری کمتر الفین C_4 استفاده از این خوراک رو به کاهش نهاد و نرمال بوتان خوراک اصلی واحدهای تولید انیدریدمالئیک شد [2]. برای تبدیل هیدروکربنهای C_4 به انیدریدمالئیک از مخلوط اکسیدهای وانادیم و فسفر (با نام اختصاری VPO) به عنوان کاتالیزور استفاده می شود که فاز فعال و سلکتیو برای

مقاله در تاریخ ۱۳۸۳/۲/۲ دریافت شده و در تاریخ ۱۳۸۳/۱۲/۲۲ تصویب نهایی رسیده است.

دکتر سید مهدی علوی استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، alavi.ma@iust.ac.ir
لیلا امامی طباء کارشناس ارشد مهندسی شیمی، leila.emami77@gmail.com
دکتر محمدعلی موسویان استاد بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی دانشگاه تهران

با توجه به نسبت P/V به محلول اضافه گردید. در حین اضافه نمودن اسید فسفریک نیز محلول در حال به هم خوردن است تا تمام اسید بطور یکنواخت در محلول پخش گردد. بعد از اضافه کردن اسید فسفریک دما تا 105°C بالا برده شد و عمل رفلکس مجدداً به مدت ۱۰ ساعت تکرار گردید. به محض اینکه اسید فسفریک به محلول اضافه شد، محلول به رنگ زیتونی روشن در آمد و بعد از مدتی در اوایل عملیات رفلکس به رنگ آجری درآمد و در ادامه به رنگ سبز در آمد. این رنگ سبز نیز پس از مدتی به رنگ آبی تیره تبدیل شده و بعد از حدود یکساعت رفلکس کردن رنگ محلول از آبی تیره به آبی آسمانی (فیروزه ای) تبدیل شد. هرچه میزان فسفر بیشتر باشد، محلول کم رنگ تر میشود.

به این ترتیب محلول پیش کاتالیست فسفو همی هایدراید $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ حاصل آماده شد.

مولیبدن ساخت شرکت (MERCK) که به عنوان پروموتور استفاده شد بعد از رفلکس دوم وخنک شدن محلول تا دمای محیط، به محلول اضافه شد (برای نسبت وزنی $\text{MO/V} = 0.08$ ، $\text{gr } 0.4\text{MoO}_3$) و محلول به مدت ۲۰ دقیقه همزده شد. سپس مخلوط حاصل شده فیلتر شده و با ایزوبوتیل الکل شسته شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای 110°C خشک شد. سپس پودر کاتالیزوری بدست آمده به صورت قرص درآورده شده و قرص بدست آمده خرد ودانه بندی شده، محدودء دانه بندی بین ۴ تا ۲۰ مش برای راکتورهای بستر ثابت توصیه شده است.

کلسینه کردن کاتالیزور در دمای 450°C به وسیله گاز خنثی نیتروژن و با دبی 40 cc/min به مدت ۶ ساعت انجام گرفت. آب متبلور موجود در ساختار کاتالیست از آن خارج شده و خلل وفرج (pores) در سطح کاتالیزور ایجاد می شود. فعال کردن کاتالیزور به منظور آماده ساختن آن جهت انجام واکنش صورت می گیرد. فعال کردن کاتالیزور در دمائی بالاتر از دمای عملیاتی و با جریان هوا و به مدت ۱ ساعت انجام گرفت و ، کاتالیزور جهت انجام واکنش آماده می شود.

۳. شناسایی کاتالیزورهای VPO

خصوصیات کاتالیزورهای ساخته شده توسط پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) مشخص شده اند. در شکل ۱ الگوی پراش سنجی کاتالیزور نشان داده شده است. نتایج حاصله از (XRD)، نشان دهنده ساختار کریستالی وانادیل پیرو فسفات در کاتالیزورها بعد از کلسیناسیون بوده است.

اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدریدمالئیک فاز وانادیل پیرو فسفات $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ می باشد که ترکیب اصلی به عنوان کاتالیزور تجاری برای تولید انیدریدمالئیک است. [1]

این واکنش بسیار پیچیده است و مکانیزم چندمرحله ای دارد که وابسته به ساختمان و شرایط کاتالیزور مورد استفاده می باشد. مدت تهیه کاتالیست، نسبت اتمی فسفر به وانادیم و عدد والانس وانادیم مهمترین پارامترها در کنترل محصولات این سنتز هستند. در حال حاضر اکسیداسیون انتخابی هیدروکربنهای C_4 خطی به انیدریدمالئیک تنها فرایند اکسیداسیون انتخابی است که در مقیاس صنعتی با خوراک ارزان آلکان کاربرد دارد [5,6].

خاصه در این تحقیق کاتالیزور وانادیل پیرو فسفات به روش آلی ساخته شد و سپس کاتالیزورهای ساخته شده توسط پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) شناسایی شدند و سپس در راکتور بستر ثابت اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدرید مالئیک روی کاتالیزور ساخته شده انجام شد و سپس یک مدل سینتیکی برای واکنش ارائه شده است.

۲. آزمایشهای تجربی

۲-۱. تهیه کاتالیزور

کاتالیزوری که در این تحقیق استفاده شده به روش آلی تهیه شده است. کاتالیزوری که به روش آلی تهیه می شود سطح آن در مقایسه با کاتالیزوری که به روش آبی تهیه شود بیشتر است.

ابتدا (۵ گرم) پنتا اکسید وانادیم (V_2O_5) ساخت شرکت (MERCK) به مخلوط ایزوبوتیل الکل ساخت شرکت (MERCK) و بنزیل الکل ساخت شرکت (MERCK- Schuchardt) (۳:۲ v/v)

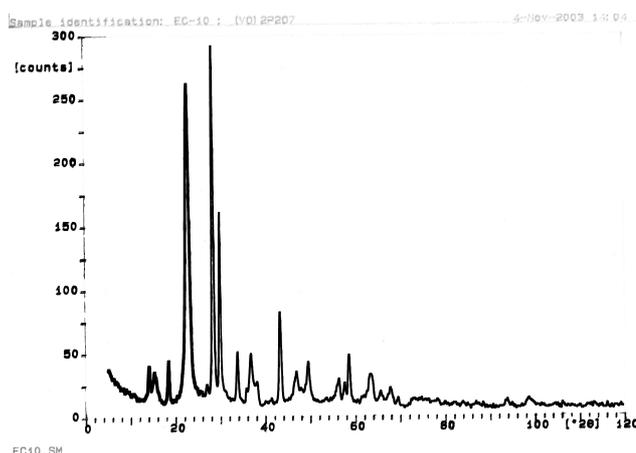
اضافه شد. ایزوبوتیل الکل به عنوان حلال و بنزیل الکل به عنوان عامل احیاء کننده استفاده شده است [7,8]

برای احیاء V_2O_5 به جای بنزیل الکل می توان از آلبل الکل نیز استفاده نمود. ایزوبوتیل الکل و آلبل الکل به نسبت (۳:۱) مخلوط می شوند.

محلول فوق به مدت ۱۰ ساعت در دمای ثابت 105°C همزده شد و رفلکس گردید. V_2O_5 خرمایی تیره می باشد و بعد از حل شدن و احیای کافی به رنگ سبز تیره درمی آید. بعد از رفلکس این نمونه، محلول تا دمای محیط خنک شد و این در حالی است که محلول دائماً همزده می شد. سپس مقدار مشخصی اسید فسفریک ۸۵ درصد ساخت شرکت (MERCK)

۵. بحث و بررسی نتایج تجربی

با مرور تحقیقات مختلف شرایط لازم برای اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدرید مالئیک روی کاتالیزور VPO در یک راکتور بستر ثابت آزمایشگاهی انتخاب شده اند [1,9,10,11,12] در این تحقیق دما در محدوده ۳۶۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد تا بهترین شرایط دمایی برای تولید انیدرید مالئیک فراهم شود. فشار حدود ۱ barg برای انجام فرآیند انتخاب شده است. درانتخاب غلظت خوراک مهمترین عامل محدود کننده، محدوده انفجار مخلوط گازی می باشد. محدوده انفجار برای نرمال بوتان درهوابین ۱/۸ تا ۸/۴ درصد حجمی در ۲۵ درجه سانتیگراد است. آزمایش در این محدوده غیرممکن است [12,13] در بالای محدوده انفجار هم به علت غلظت بالای هیدروکربن محصولات واسطه بسیار زیادی تولید می شوند. بنابراین برای انجام آزمایشها، غلظت حدود ۱ درصد حجمی در نظر گرفته شد. زمان ماند در بستر کاتالیستی بین ۰/۶۱ تا ۲/۴۴ ثانیه انتخاب شد. روی هر کدام از کاتالیزورها در دماهای مختلف و زمان ماندهای مختلف چندین بار آزمایش انجام شد و با توجه به مشابه بودن نتایج در نهایت متوسط این آزمایشات در هر دما و زمان ماند برای هر کاتالیزور ارائه شد. برای شروع کار از کاتالیزور شماره ۱ که دارای یکی از بهترین شرایط برای اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدرید مالئیک است یعنی دارای نسبت فسفر به وانادیم برابر با ۱/۱ است، استفاده کردیم. بعد از بارگذاری کاتالیزور در راکتور، در دمای ۴۵۰ °C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد و سپس با هوا به مدت ۱ ساعت فعال شد. که به این صورت کاتالیزور آماده برای واکنش شد. در شکل ۲ درصد تبدیل کلی نرمال بوتان در مقابل دمای واکنش در زمان ماندهای مختلف رسم شده است. این منحنیها نشان دهنده افزایش درصد تبدیل با افزایش زمان ماند یا افزایش دمای واکنش میباشد. شکل منحنی بدست آمده نشان دهنده یک واکنش برگشت ناپذیر است. در شکل ۳ درصدگزینش پذیری واکنش نسبت به تولید انیدرید مالئیک در مقابل دمای واکنش در زمان ماندهای مختلف رسم شده است. این منحنیها نشان دهنده اینست که درصدگزینش پذیری تا دمای ۴۲۵ °C افزایش یافته و از آن به بعد کاهش مییابد که نشان میدهد در دماهای بالاتر از ۴۲۵ °C اکسیداسیون انتخابی کمتر شده و اکسیداسیون کلی بیشتر میشود و همچنین ممکن است انیدرید مالئیک تولیدی به اکسیدهای کربن تبدیل شود و با مقایسه منحنیهای فوق



شکل ۱. الگوی پراش سنجی کاتالیزور ساخته شده

۴. انجام آزمایشهای تجربی

از یک واحد آزمایشگاهی برای انجام تحقیقات استفاده شده است. خوراک شامل هوا و هیدروکربن در دو سیلندر جداگانه نگهداری شدند. هر کدام از گازها به صورت جداگانه از یک فشار سنج عبور کردند. سپس گازها وارد کنترل کننده دبی جرمی شده و با توجه به شرایط مورد نیاز، غلظت ۱٪ نرمال بوتان در مخلوط هوا و نرمال بوتان و زمان ماند، دبی هر کدام از گازها تنظیم شد. دستگاه دارای مخلوط کننده گازهای ورودی هست که در این مخلوط کننده هوا و هیدروکربن بعد از مخلوط شدن خوراک راکتور را تشکیل می دهند که در بالای این مخلوط کننده دو مسیر وجود دارد. یک مسیر که ورودی راکتور است، راکتور دستگاه لوله ای از جنس فولاد زنگ نزن با قطر داخلی ۱۱ میلیمتر و طول یک متر است، و یک مسیر که به یک شیر سه طرفه میروود. که این مسیر جهت آنالیز خوراک در دستگاه آنالیز موجود است. و خروجی راکتور هم به این شیر وصل است که آن هم جهت آنالیز وارد دستگاه آنالیز می شود. از طریق یک شیر تزریق به GC که به صورت (on line) است فرستاده می شود و سپس از فرآیند خارج می شود. بر حسب نیاز میتوان یک نمونه از گاز را توسط شیر تزریق، جدا کرد و وارد دستگاه آنالیز نمود و پیکهای خوراک اولیه، خوراک تبدیل نشده و محصول را مشاهده نمود. دستگاه آنالیز مورد استفاده دستگاه گاز کروماتوگراف مدل ۳۹۲۰ شرکت Perkin- Elmer میباشد.

این روند تا رسیدن به یک دما و زمان ماند ماکزیم ادامه می‌یابد و از آن به بعد به علت تجزیه محصول تولیدی به اکسیدهای کربن و یا کاهش اکسیداسیون انتخابی، مقدار درصد گزینش پذیری کاهش می‌یابد.

درصد گزینش پذیری این کاتالیزور از کاتالیزور قبلی بیشتر است چون در این کاتالیزور مقداری مولیبدن وجود دارد که سبب افزایش درصد گزینش پذیری می‌شود.

در شکل ۵ و ۶ درصد تبدیل و گزینش پذیری دو کاتالیزور ارتقاء نیافته و کاتالیزور ارتقاء یافته در مقابل دمای واکنش در زمان ماندهای مختلف رسم شده است و همانطوری که دیده می‌شود درصد تبدیل کاتالیزور ارتقاء یافته کمتر از کاتالیزور ارتقاء نیافته است و درصد گزینش پذیری کاتالیزور ارتقاء یافته بیشتر از کاتالیزور ارتقاء نیافته است، این آزمایشات نشان می‌دهد پروموتور مولیبدن سبب افزایش درصد گزینش پذیری انیدرید مالئیک و کاهش درصد تبدیل کلی نرمال بوتان می‌شود.

سپس از کاتالیزور شماره ۳ که در آن نسبت فسفر به وانادیم برابر با ۱/۲ است استفاده شد. با توجه به اینکه نقش حضور فسفر اضافی در نسبت اتمی فسفر به وانادیم هنوز معلوم نیست، اما یکی از دلایل غیر فعال شدن کاتالیزور می‌تواند مربوط به کمبود فسفر باشد، در بیشتر مطالعات به این نتیجه رسیده‌اند که فسفر اضافی سبب مقاومت پیش کاتالیست‌ها در مقابل اکسیداسیون می‌شود. امکان دارد که فسفر اضافی به پایداری حالت اکسیدی V^{+4} کمک کند. به هر حال مکانیزم پایداری هنوز معلوم نیست. [12]

همانطور که میدانیم افزایش فسفر به کاتالیزور VPO فعالیت کلی را نسبت به تشکیل انیدرید مالئیک از بوتان کاهش می‌دهد.

درصد گزینش پذیری این کاتالیزور نسبت به قبلی کاهش یافته است. در حالیکه افزایش فسفر در کاتالیزور VPO سبب افزایش گزینش پذیری می‌شود و با توجه به این تحقیق و تحقیقات قبلی انجام شده این افزایش تا نسبت اتمی فسفر به وانادیم برابر با ۱/۱ برای اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدرید مالئیک مناسب است و افزایش بیشتر مقدار فسفر در کاتالیزور سبب شده تا اکسیداسیون کلی رخ دهد و انیدرید مالئیک به اکسیدهای کربن تبدیل شود.

کاتالیزور بعدی که آزمایش شد کاتالیزور شماره ۴ است که دارای نسبت اتمی فسفر به وانادیم برابر با ۱/۲ است و دارای مقداری ارتقاء دهنده مولیبدن می‌باشد. البته در این نمونه نیز

مشاهده می‌شود که در ابتدا با افزایش درصد تبدیل، درصد گزینش پذیری افزایش و سپس کاهش یافته که این نیز نشان دهنده اینست که در ابتدا اکسیداسیون انتخابی صورت گرفته و سپس با بالا رفتن درصد تبدیل در دماهای بالاتر اکسیداسیون کلی اتفاق می‌افتد.

با توجه به مدل سینتیکی واکنش، افزایش میزان تبدیل با افزایش دما قابل انتظار می‌باشد و همینطور افزایش گزینش پذیری تا یک مقدار ماکزیم قابل توجه می‌باشد و با افزایش بیشتر دما کاهش گزینش پذیری با تبدیل بیشتر خوراک و محصول با توجه به استوکیومتری واکنش‌های (۲) و (۳) به اکسیدهای کربن توجه می‌شود.

سپس از کاتالیزور شماره ۲ که دارای نسبت فسفر به وانادیم برابر با ۱/۱ است و همچنین دارای مقداری ارتقاء دهنده مولیبدن می‌باشد، برای تست راکتوری استفاده کردیم.

در کاتالیزورهای ارتقاء یافته افزایش دما مانع اکسیداسیون کامل انیدرید مالئیک و تبدیل آن به اکسیدهای کربن می‌شود. پس در کاتالیزورهای ارتقاء یافته درصد گزینش پذیری بیشتر خواهد بود در حالیکه درصد تبدیل نرمال بوتان کاهش پیدا می‌کند. [19]

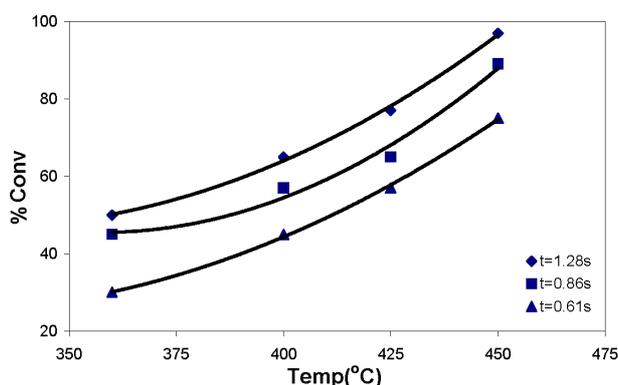
با توجه به تحقیقات انجام گرفته مولیبدن درصد گزینش پذیری انیدرید مالئیک را زیاد می‌کند ولی درصد تبدیل نرمال بوتان را کاهش می‌دهد [6]. کاتالیزورهای ارتقاء یافته شرایط سخت واکنش را تحمل می‌کنند، از طرفی در مقایسه با کاتالیزورهای ارتقاء نیافته مقدار کمتری V^{+3} می‌سازند [19].

در این سری از آزمایشها از زمان ماند بالاتری علاوه بر زمان ماندهای قبلی استفاده شد و مشاهده شد که با افزایش بیشتر زمان ماند درصد تبدیل افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه این کاتالیزور دارای مقداری مولیبدن است، درصد تبدیل آن نسبت به کاتالیزور قبلی کاهش یافته است.

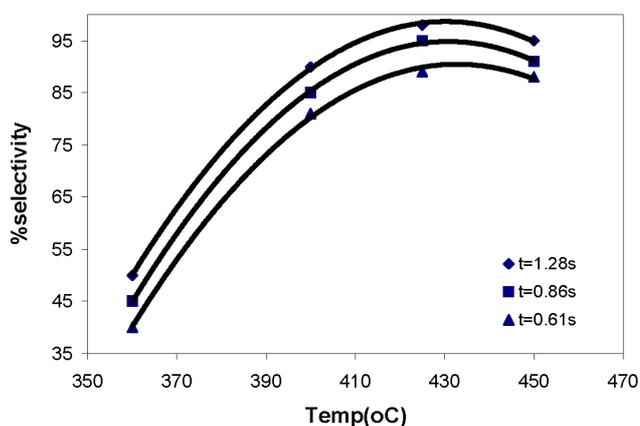
در شکل ۴ درصد گزینش پذیری واکنش نسبت به تولید انیدرید مالئیک در مقابل دمای واکنش در زمان ماندهای مختلف رسم شده است. این منحنیها نشان دهنده اینست که درصد گزینش پذیری ابتدا با افزایش دما زیاد و سپس کاهش می‌یابد. از زمان ماند ۰/۶۱ تا ۱/۲۸ ثانیه درصد گزینش پذیری با افزایش زمان ماند افزایش یافته ولی با افزایش بیشتر زمان ماند درصد گزینش پذیری کاهش می‌یابد که مترادف با افزایش تولید اکسیدهای کربن می‌باشد. می‌توان این نتیجه گیری را کرد که در اثر افزایش زمان ماند و دما میزان اکسیداسیون انتخابی بیشتر از اکسیداسیون کلی واکنش صورت می‌گیرد و

تفاوتی در درصد تبدیل و درصد گزینش پذیری دیده نشد و فقط برای آزمایش روی کاتالیزور دیگر مجبور به خارج سازی هر یک از کاتالیزورها شدیم.

در این تحقیق علاوه بر انجام آزمایشهای تجربی بطور کامل از الگوریتم تاگوچی هم استفاده شد. سه عامل قابل کنترل دما، نسبت اتمی p/v و زمان ماند و یک عامل اغتشاش غیر قابل کنترل شناسایی گردیدند. با توجه به اینکه در این تحقیق از دو کاتالیزور ارتقاء یافته و ارتقاء نیافته استفاده شده است، پس دو الگوریتم تاگوچی تعریف شدند. نتایج حاصل از الگوریتم تاگوچی با نتایج آزمایشهای تجربی مطابق بود.



شکل ۲. درصد تبدیل کلی نرمال بوتان در مقابل دمای واکنش در زمان ماندهای مختلف، کاتالیزور شماره ۱



شکل ۳. درصد گزینش پذیری واکنش نسبت به تولید انیدرید مالئیک در مقابل دمای واکنش در زمان ماندهای مختلف، کاتالیزور شماره ۱

به علت وجود مولیبدن، درصد تبدیل آن نسبت به کاتالیزور شماره ۳ کمتر است.

درصد گزینش پذیری واکنش نسبت به تولید انیدرید مالئیک در مقابل دمای واکنش همانند نمونه های قبلی در ابتدا با افزایش دما زیاد و سپس کاهش می یابد. درصد گزینش پذیری این کاتالیزور از کاتالیزور شماره ۳ بیشتر است.

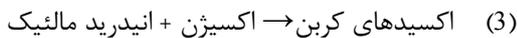
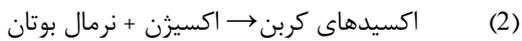
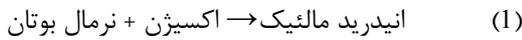
سپس کاتالیزور شماره ۵ مورد آزمایش قرار گرفت. در این کاتالیزور نسبت اتمی فسفر به وانادیم برابر با ۱ می باشد و در این کاتالیزور هم مولیبدن موجود است. با افزایش زمان ماند و دمای واکنش درصد تبدیل نرمال بوتان افزایش می یابد. درصد تبدیل این نمونه نسبت به کاتالیزورهای شماره ۲ و ۴ بیشتر است، با توجه به اینکه در این سه کاتالیزور مولیبدن وجود دارد که سبب کاهش درصد تبدیل می شود ولی چون در این نمونه فسفر به میزان کمتری وجود دارد پس فعالیت کاتالیزور بالاتر است. درصد گزینش پذیری واکنش نسبت به تولید انیدرید مالئیک در مقابل دمای واکنش در زمان ماندهای مختلف مانند سایر نمونه ها در ابتدا زیاد و سپس کاهش می یابد. در اینجا چون نسبت فسفر به وانادیم نسبت به سایر نمونه ها کاهش یافته پس گزینش پذیری کاهش یافته ولی وجود مولیبدن سبب شده تا واکنش همچنان در جهت اکسیداسیون انتخابی هدایت شود.

با توجه به نتایج حاصل از آزمایشات فوق روی کاتالیزورهای ساخته شده مشاهده می شود که نتایج همگی مطلوب بوده بطوریکه با توجه به مطالعات قبلی و آزمایشات انجام شده توسط محققین مختلف [9,19] که در شریطی مشابه شریط این تحقیق آزمایش شده است و مقایسه بین نتایج، مشاهده می شود که کاتالیزورهای ساخته شده در شرایط بدست آمده دارای درصد گزینش پذیری بالاتری نسبت به انیدرید مالئیک می باشد و شرایط حاصله شرایط مساعدی جهت انجام این واکنش و پیشروی آن در جهت محصول مطلوب می باشد. بطوریکه در نتایج این آزمایشات مشاهده می شود حتی در تبدیل پایین هم درصد گزینش پذیری بالا می باشد و واکنش در جهت اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدرید مالئیک می باشد و طبق نتایج این آزمایشات در این رنج دمایی و زمان ماند و کاتالیزورهای استفاده شده درصد گزینش پذیری انیدرید مالئیک از مقادیر بالایی برخوردار است بطوریکه در تحقیقات قبلی این رنج بالای درصد گزینش پذیری مشاهده نمی شود.

کاتالیزورهای ساخته شده بسیار پایدارند بطوریکه در مدت آزمایش با هر یک از کاتالیزورها در ابتدا و انتهای آزمایش هیچ

۶. ارائه یک مدل سینتیکی برای واکنش

برای واکنش نرمال بوتان روی کاتالیزور VPO مورد استفاده یک الگوی واکنش (با توجه به نتایج آزمایشها و نظرات دیگر محققین [16,17]) مطابق زیر در نظر گرفته شد:



تمام واکنشهای فوق بر اساس نتایج بدست آمده برگشت ناپذیر هستند. برای هر کدام یک معادله سرعت به صورت زیر در نظر گرفته می شود :

$$r_1 = k_1 C_B^a C_{O_2}^d \quad (4)$$

$$r_2 = k_2 C_B^b C_{O_2}^c \quad (5)$$

$$r_3 = k_3 C_{MA}^c C_{O_2}^f \quad (6)$$

آزمایشها در غلظت کم هیدروکربن و غلظت بالای اکسیژن انجام شده است. بنابراین تغییرات غلظت اکسیژن کم است و می توان آنرا ثابت فرض کرد. بنابراین معادلات به صورت زیر ساده میشوند:

$$r_1 = k_1 C_B^a \quad (7)$$

$$r_2 = k_2 C_B^b \quad (8)$$

$$r_3 = k_3 C_{MA}^c \quad (9)$$

کلیه معادلات سرعت واکنشهای در نظر گرفته شده در این مدل نسبت به غلظت گاز نرمال بوتان (C_B) و انیدرید مالئیک (C_{MA}) از درجه یک در نظر گرفته شده [12,14,15,16,17,18].

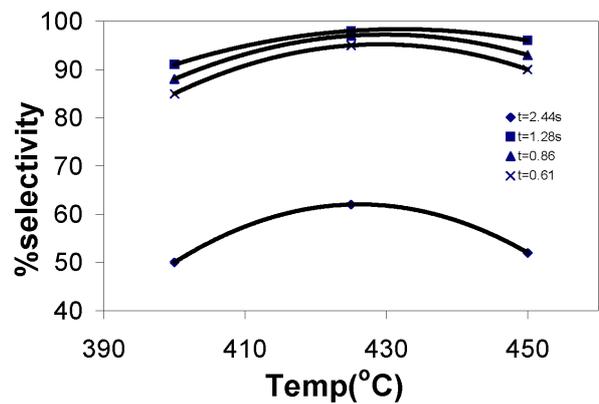
با توجه به این بررسیها درجه تمام واکنشها یک فرض می شود و اگر این مدل بتواند به خوبی روی داده های تجربی منطبق شود می توان به صحت این فرضیات اعتماد کرد. بنابراین معادلات سرعت، الگوی واکنش فرض شده به صورت زیر ساده می شود:

$$r_1 = k_1 C_B \quad (10)$$

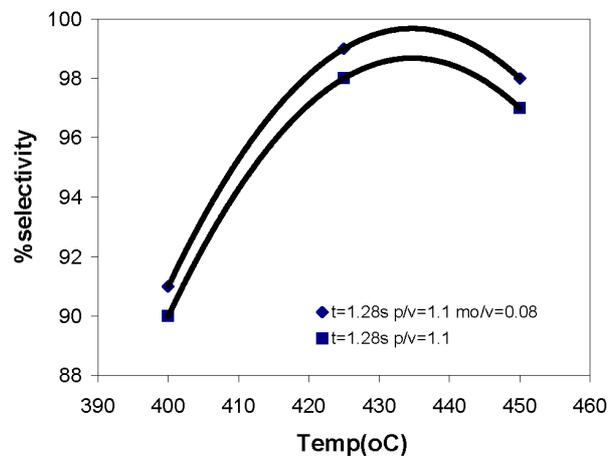
$$r_2 = k_2 C_B \quad (11)$$

$$r_3 = k_3 C_{MA} \quad (12)$$

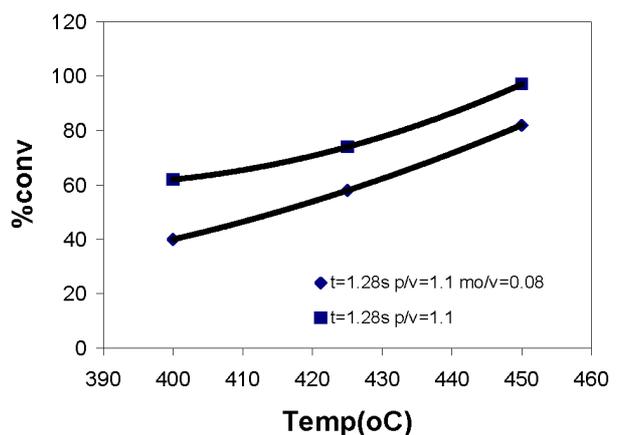
بنا بر این معادله سرعت کلی مصرف نرمال بوتان و سرعت کلی تولید انیدرید مالئیک و سرعت کلی تولید اکسیدهای کربن به ترتیب از معادلات (10) تا (12) بدست می آید.



شکل ۴. درصد گزینش پذیری واکنش نسبت به تولید انیدرید مالئیک در مقابل دمای واکنش در زمان ماندهای مختلف، کاتالیزور شماره ۲



شکل ۵. درصد گزینش پذیری دو کاتالیزور ارتقاء نیافته (کاتالیزور شماره ۱) و کاتالیزور ارتقاء یافته (کاتالیزور شماره ۲) در مقابل دمای واکنش در زمان ماند ۱/۲۸ ثانیه



شکل ۶. درصد تبدیل دو کاتالیزور ارتقاء نیافته و کاتالیزور ارتقاء یافته در مقابل دمای واکنش در زمان ماند ۱/۲۸ ثانیه

واکنش تولید اکسیدهای کربن دارد. این نتایج نشان دهنده انتخاب پذیری زیاد انیدرید مالئیک روی این کاتالیزور است.

۷. نتیجه گیری

برای اکسیداسیون انتخابی نرمال بوتان والانس بهینه وانادیم چهار و نسبت اتمی فسفر به وانادیم 0.2 ± 0.1 می باشد. فاز مناسب کاتالیزور VPO برای اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدرید مالئیک فاز وانادیل پیروفسفات $(VO)_2P_2O_7$ می باشد که از پیش کاتالیست فسفو همی هایدراید $0.5H_2O$ ، $VOHPO_4$ حاصل شده است. وجود مولیبدن به عنوان ماده ارتقاء دهنده سبب افزایش درصد گزینش پذیری انیدرید مالئیک شده و کاتالیزور VPO با مولیبدن کاتالیزور مناسبی برای اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدرید مالئیک شناخته شده است. البته درصد تبدیل کاتالیزور ارتقاء یافته از کاتالیزور ارتقاء نیافته کمتر است. وجود فسفر هم در این کاتالیزور باعث پایداری بیشتر حالت های اکسایش پایین تر وانادیم می شود که در مسیر اکسیداسیون انتخابی فعال ترند. افزایش فسفر سبب کاهش درصد تبدیل کلی نرمال بوتان به انیدرید مالئیک می شود و از طرفی افزایش فسفر از نسبت $P/V=1$ تا $P/V=1/1$ سبب افزایش درصد گزینش پذیری می شود و افزایش بیشتر فسفر و در نتیجه افزایش P/V از $1/1$ تا $1/21$ سبب کاهش گزینش پذیری می شود.

درصد تبدیل کلی نرمال بوتان با افزایش زمان ماند یا افزایش دمای واکنش افزایش می یابد و منحنی های بدست آمده نشان دهنده یک واکنش برگشت ناپذیر است.

درصد گزینش پذیری هم ابتدا با افزایش دما افزایش و سپس کاهش می یابد و تا زمان ماند $1/28$ ثانیه افزایش یافته و سپس کم می شود.

با توجه به الگوریتم تاگوچی برای کاتالیزور ارتقاء یافته و ارتقاء نیافته نیز دیده شد که با افزایش دما و زمان ماند درصد تبدیل افزایش یافته ولی با افزایش نسبت اتمی فسفر به وانادیم درصد تبدیل کاهش می یابد. گزینش پذیری انیدرید مالئیک هم با افزایش دما ابتدا زیاد و سپس کم می شود و با افزایش زمان ماند تا $1/28$ ثانیه زیاد شده و با افزایش نسبت اتمی فسفر به وانادیم از 1 تا $1/1$ گزینش پذیری زیاد شده و

$$-r_B = r_1 + r_2 = k_1 C_B + k_2 C_B \quad (13)$$

$$r_{MA} = r_1 - r_3 = k_1 C_B - k_3 C_B \quad (14)$$

$$r_C = r_2 + r_3 = k_2 C_B + k_3 C_{MA} \quad (15)$$

با استفاده از حل معادلات (13) تا (15) که به روابط زیر میرسیم:

$$\ln C_{B_0}/C_B = K't \quad (16)$$

$$C_{MA} = [K_1 C_{B_0} e^{K't} / (K_3 - K')] (e^{-K't} - e^{-K_3 t}) \quad (17)$$

$$K' = K_1 + K_2 \quad (18)$$

و تطابق آنها با نمودار تجربی، مقادیر ثابت های سرعت محاسبه می شوند. بر اساس ثابت های به دست آمده غلظت مواد مختلف بر حسب زمان رسم شد که تطابق خوبی با داده های تجربی دارد. در شکل ۷ غلظت نرمال بوتان ترکیب نشده وانیدرید مالئیک تولیدی در خروجی راکتور در دمای $450^\circ C$ بر حسب زمان ماند گاز در راکتور رسم شده اند. و اعتبار مدل سنتیکی ارائه شده را برای شرایط مورد آزمایش تأیید می کند. به همین ترتیب مقادیر ثابت سرعت در دو دمای دیگر محاسبه شدند. این مقادیر در جدول ۲ برای دماهای مختلف ارائه شده است.

با استفاده از قانون آرنیوس:

$$\ln k_{j,T} = \ln k_{j,0} - E_j/RT \quad (18)$$

توسط رسم منحنی $\ln K$ بر حسب $1/T$ مقادیر ثابت معادله سرعت و انرژی فعال سازی بدست می آید که در جدول ۲ ارائه شده است.

در جدول ۳ مقادیر ثابت سرعت و انرژی فعال سازی بدست آمده توسط تحقیق دیگری آورده شده است [20] که الگوی واکنش آن تحقیق هم معادلات (1) تا (3) می باشد و همانطور که مشاهده می شود بین ثابت های معادله سرعت و انرژی فعال سازی بدست آمده در این تحقیق و تحقیقات دیگر تشابه بسیاری وجود دارد که این نیز دلیلی بر اعتبار مدل سینتیکی ارائه شده می باشد.

این مدل سینتیکی فقط روی همین کاتالیزور و در محدوده دمایی 400 تا 450 درجه سانتیگراد معتبر است.

مقادیر گزارش شده در جدول های ۱ و ۲ نشان می دهند که واکنش تولید انیدرید مالئیک از نرمال بوتان روی این کاتالیزور با سرعت خیلی بیشتر و انرژی فعال سازی کمتر نسبت به

جدول ۳. ثابتهای معادله سرعت تحقیق دیگر

| E/R (K) | Lnko | واکنش |
|---------|-------|-------|
| 7180 | 11/88 | 1 |
| 9310 | 15/79 | 2 |
| 5558 | 13/14 | 3 |

مراجع

[1] Yuichi Kamia, Eiichiro Nishikawa, Toshio Okuhara, Tadashi Hattori, "Catalytic Property of Vanadyl Pyrophosphate for Selective Oxidation of n-butane at high n-butane concentrations", Applied Catalysis A: General., 206, 103-112, 2001.

[2] A. Chauvel and G. Lefebvre, "Petrochemical Processes", Institute Francais du petrol publication, Paris, 1989.

[3] G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner and V. M. Franchetti, "Mechanistic Aspects of Maleic Anhydride Synthesis from C₄ Hydrocarbons over Phosphorus Vanadium oxide", Chem. Rev., 55, 88, 1988.

[4] E. C. Greiner, "Maleic Anhydride", In the chemical Economics Hand book, by Stanford Research Institute, Menlo Park, California, 1999.

[5] K. E. Birkeland, S. M. Babitz, G. K. Bethke and H. H. Kung, "Supported vpo catalysts for Selective Oxidation of butane", J. Phys. Chem. B 101, 6895, 1997.

[6] K. A. Lachgar, M. Abon and J. Volta, "Selective Oxidation of n-butane to Maleic Anhydride on Vanadyl Pyrophosphate", J. Catal., 171, 383, 1997.

[7] Moises A. Carreon and Guliant, "Mesoporous Vanadium Phosphorous Oxid Phases" Microporous & Mesoporous Material., 55, 297-304, 2002.

[۸] محمد قدیری، "ساخت و بهینه سازی کاتالیزورهای vpo"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۷۹.

[9] S. K. Bej and M. S. Rao, "Selective Oxidation of n-butane to Maleic Anhydride. I. Optimization Studies", Ind. Eng. Chem Res, 30, 1819-1824, 1991.

[10] G. Koyano, T. Okuhara, and M. Misono, "Structural Changes of Surface Layer of Vanadyl Pyrophosphate Catalysts by Oxidation-Reduction and Their Relationships with Selective Oxidation of n-butane", J. Am. Chem. Soc 120, 767-774, 1998.

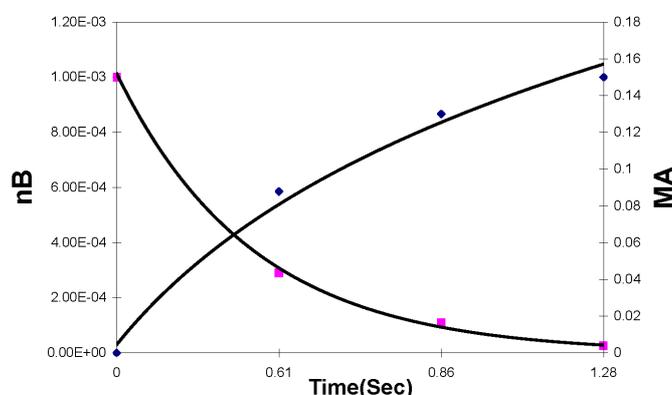
[11] Erzeng Xue, Julian R. H. Ross, "Catalytic Oxidation of butane to Maleic Anhydride enhanced yields in the

با افزایش بیشتر نسبت اتمی P/V گزینش پذیری کاهش می یابد.

طبق نتایج بدست آمده کاتالیزور مناسب برای اکسیداسیون نرمال بوتان به انیدرید مالئیک دارای نسبت اتمی فسفر به وانادیم P/V = ۱/۱ همراه با مولیبدن Mo/V = ۰/۰۸ می باشد.

دمای مناسب برای این اکسیداسیون بین ۴۲۵-۴۵۰ °C میباشد و زمان ماند مناسب ۱/۲۸ ثانیه است.

مدل سینتیکی ارائه شده نشان میدهد که مراحل مختلف این سنتز را به خوبی میتوان با یک واکنش ساده درجه اول مدل کرد. نتایج حاصله از این مدل نشان دهنده انتخاب پذیری زیاد انیدرید مالئیک روی این کاتالیزور است.



شکل ۷. غلظت نرمال بوتان ترکیب نشده و انیدرید مالئیک تولیدی در خروجی راکتور بر حسب زمان ماند گاز در راکتور، در دمای ۴۵۰ °C

جدول ۱. مقادیر ثابت سرعت محاسبه شده در دماهای مختلف واحد Kها (Sec⁻¹)

| K3 | K2 | K1 | دما °C |
|--------|--------|----------|--------|
| 0/5534 | 9/44 | 188/2881 | 450 |
| 0/3852 | 5/5529 | 111/056 | 425 |
| 0/2565 | 2/17 | 43/38 | 400 |

جدول ۲. ثابتهای معادله سرعت این تحقیق

| E/R (K) | Lnko | واکنش |
|---------|--------|-------|
| 5544/63 | 12/771 | 1 |
| 8230/69 | 14/577 | 2 |
| 6904/52 | 13/69 | 3 |

- [16] G.Centi, G.Fornasori and F.Trifiro, *Ind.Eng.. Chem.Res.*, 24-32, 1985.
- [17] Shamyad K.Bej and Musti S.Rao., “*Selective Oxidation of n-butane to Maleic Anhydride*”, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 31, 2075-2079, 1992.
- [18] R.K.Sharma, D.L.Cresswell and E.J.Newson, “*Kinetics and Fixed –Bed Reactor Modeling of Butane Oxidation to Maleic Anhydride*”, *AICHE.J.* 37-39, 1991.
- [19] S.K.Bej and M.S Rao, “*Selective Oxidation of n-butane to Maleic Anhydride*”, *Applied Catalysis A:General*, 83, 149-163, 1992.
- [20] Escaradino.A, C.Sola and F.Ruiz, *An Quim*, 69(3), 69(11), 115, 1973.
- [12] N.Song, D.Zhang, H.Huang, H.Zhao, F.Tian, “*Behavier of Vanadium Phosphorous Oxide catalyst for Oxidation of n-butane to Maleic Anhydride in a single-tube packed bed reactor*”, *Catalysis Today* 51, 85-91, 1999.
- [13] Other.K, “*Encyclopedia of chemical Technology*”, John Wiley & Sons, New York, 3rd, 15, 1982.
- [14] K Wohlfhart, H.Hofman, K.Dialer, “*? of the Synthesis of Maleic Anhydride from n- Butane*”, *Chem.Eng.Tech* 52, 181, 1980.
- [15] G.Eming, H.Hofman and P.Schnieder, “*Kinetic Investigation and Reactor Simulation for the catalytic Gas-Phase Oxidation of n-butane to Maleic Anhydride*”, *Ind.Eng.Chem.Re.* 26, 2236, 1987.